

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-295894

(43)Date of publication of application : 18.11.1997

(51)Int.Cl.

C30B 29/16

C23C 14/08

C30B 23/08

H01J 9/02

H01J 11/02

(21)Application number : 08-135959

(71)Applicant : CHUGAI RO CO LTD

(22)Date of filing : 01.05.1996

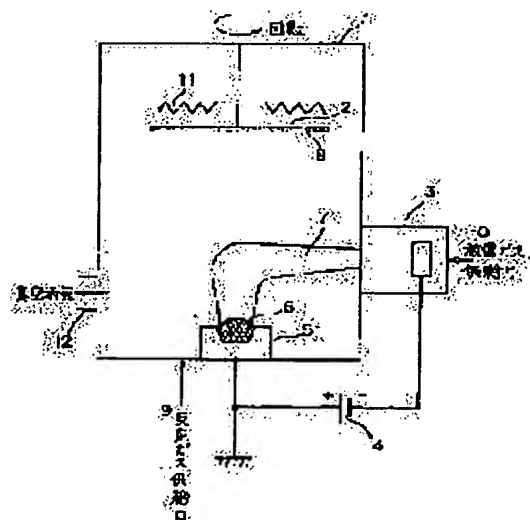
(72)Inventor : FURUYA EIJI

## (54) PRODUCTION OF MAGNESIUM OXIDE FILM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a dense MgO film, excellent in orienting properties and having a small crystal grain diameter by forming the MgO film on a substrate in the presence of a plasma in an atmosphere containing H in an excited or an ionized state.

**SOLUTION:** A substrate 8 is attached to a rotatable substrate holder 2 installed in the upper part of a vapor deposition chamber 1 and a granular MgO 6 is then placed in a crucible 5 arranged at the bottom of the vapor deposition chamber 1. The interior of the chamber 1 is subsequently evacuated to 10<sup>-5</sup> to 10<sup>-6</sup>Torr and a current is then made to flow through heaters 11 to heat the substrate 8 at a prescribed temperature. An inert gas for generating a plasma is subsequently fed from a discharge gas feed port 10 of a pressure gradient type plasma gun 3 thereinto to regulate the internal pressure to 10<sup>-3</sup> to 10<sup>-4</sup>Torr. A reactive gas is then fed from a feed port 9. A voltage is subsequently applied from a DC power source 4 across the plasma gun 3 and the crucible 5 to thereby carry out the regulation so as to provide 100-150 A discharge current. H<sub>2</sub> gas is then introduced from the feed port 9 or 10 thereinto to converge a plasma stream 7 on the crucible 5. Thereby, the MgO 6 is evaporated to form the MgO film on the substrate 8.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3836184

[Date of registration]

04.08.2006

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-295894

(43) 公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/16			C 3 0 B 29/16	
C 2 3 C 14/08			C 2 3 C 14/08	J
C 3 0 B 23/08			C 3 0 B 23/08	P
H 0 1 J 9/02			H 0 1 J 9/02	F
11/02			11/02	B
審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-135959

(22) 出願日 平成8年(1996)5月1日

(71) 出願人 000211123

中外炉工業株式会社

大阪府大阪市西区京町堀2丁目4番7号

(72) 発明者 古屋 英二

大阪府大阪市西区京町堀2丁目4番7号

中外炉工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 酸化マグネシウム膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 配向性に優れ、結晶粒径が小さく緻密なMg O膜を得ること。

【解決手段】 プラズマの存在下で真空蒸着法により基板上にMg O膜を形成するに際し、励起又は電離状態の水素を成膜雰囲気中に含ませる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラズマの存在下で真空蒸着法により基板上にMgO膜を形成するに際し、励起又は電離状態の水素原子を含む雰囲気中で成膜することを特徴とする酸化マグネシウム膜の製造方法。

【請求項2】 前記雰囲気中に水素ガス又は水蒸気を供給して前記励起又は電離状態の水素原子を生成させる請求項1に記載の方法。

【請求項3】 プラズマ発生手段が圧力勾配型プラズマガンである請求項1又は2に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は酸化マグネシウム膜の製造方法、特に、プラズマディスプレイパネルの保護膜として有用な結晶性に優れた酸化マグネシウム薄膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、交流駆動型プラズマディスプレイパネル（以下、PDPと記す。）は、薄型、軽量で、大画面化にも適していることから、ブラウン管（CRT）に代わる次世代のディスプレイとして注目されている。このPDPは、基板上に面放電用電極を形成し、その上に誘電体層を設け、更にその上に放電による劣化を防止し長期間安定した動作を保証するため、保護膜が形成されている（特開平4-36923号公報）。この保護膜の材料としては、放電に伴うスパッタによる劣化が少ないため長時間安定した動作を得ることを可能にし、しかも、二次電子放出係数が高いため放電電圧を低くできるという効果を併せ持つMgOが採用され、通常、MgO膜の製造方法としては、電子ビームガンを用いた真空蒸着法が主流を占めている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この方法では、単一面への配向性をもつMgO膜が得られにくく、しかも、結晶粒径が大きく、ディスプレイパネルの高画質化及び高精細化を目指す中で保護層として要望されている条件、即ち、配向性に優れ、結晶粒径が小さく、緻密であるという要件を満たすMgO膜が得られないという問題があることが明らかとなった。従って、本発明は、配向性に優れ、結晶粒径が小さく、緻密なMgO膜を得ることを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記課題を解決するための手段として、プラズマの存在下で真空蒸着法により基板上にMgO膜を形成するに際し、励起又は電離状態の水素原子を成膜雰囲気中に含ませるようにしたものである。

【0005】前記励起又は電離状態の水素原子の供給源としては、高純度のMgO膜を得るために、MgO膜に対して不純物となるものを含まない水素ガス又は水蒸気

を使用するのが好ましい。

【0006】蒸着法としては、蒸発源とプラズマ発生源とを同一にしたホローカソード放電法、その一形態である圧力勾配型プラズマガンによる放電法、蒸発源に電子ビーム銃ガンを用いてプラズマ発生源に高周波コイルと電界を用いるRF励起方式イオンプレーティング法、ECR形イオン源を用いる方法、直流電界を用いるARE方法等の任意のものを採用できる。前記蒸着法としては、イオン化率が高いこと、即ち、蒸発したMgO供給ガスのArとH<sub>2</sub>の電離度が高まる圧力勾配型プラズマガンによることが好ましい。

【0007】また、蒸発源としては、増埧を高周波誘導加熱してその増埧内の材料を蒸発させる高周波加熱式、ヒータやボートに通電してジュール熱により加熱して蒸発させる抵抗加熱式、増埧の中に入れた蒸着材に電子ビームをあてて加熱するようにした電子ビーム式など任意のものを採用できる。

【0008】成膜は、通常、雰囲気圧力：10<sup>-3</sup>～10<sup>-4</sup>Torr、基板温度：常温～400℃以下、放電電流：100～150Aの条件下で、水素ガス又は水蒸気を単独であるいは酸素ガスと共に所定量供給しながら行われる。プラズマ発生用不活性ガス、励起又は遊離状態の水素原子（以下、励起活性水素という。）を発生させる原料ガス（励起活性水素発生用原料ガス）及び酸素ガスの最適な供給量は、蒸着室1の容積に応じて変化するため一義的に定めることが困難であるが、例えば、プラズマ発生用不活性ガスとしてArを、励起活性水素発生用原料ガスとしてH<sub>2</sub>を用い、蒸着室1の内容積を0.3m<sup>3</sup>とした場合、Arガスの流量を10～30sccm、O<sub>2</sub>のガス流量を0.1～10sccm、H<sub>2</sub>ガスの流量を0.1～30sccmとするのが好ましい。また、励起活性水素発生用原料ガスとして水蒸気を使用する場合、水蒸気の流量は0.1～30sccmに設定するのが好適である。これは、水素ガスあるいは水蒸気の流量が0.1sccm未満では、励起活性水素の密度が低すぎて十分な効果が得られず、また、その流量が30sccmを超えると、励起活性水素を共存させる効果が飽和してしまうからである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明方法は、例えば、図1に示す装置を用いて実施することができる。この装置は、真空排気口12と反応性ガス供給口9を備えた蒸着室1と、該蒸着室1内の上部に取り付けられて基板8を保持する回転可能な基板ホルダー2と、該基板ホルダー2に対向して蒸着室1の底部に配置された増埧5と、蒸着室1の側壁に取り付けられた圧力勾配型プラズマガン3とからなり、勾配型プラズマガン3及び増埧5には直流電源4の陰極及び陽極がそれぞれ接続されている。基板ホルダー2の上部には基板加熱用ヒータ11が設けられ、その下部に装着される基板8を加熱可能にしてある。また、増埧5には蒸着材6として粒状MgOが収容され

る。

【0010】成膜に際しては、まず基板ホルダー2にガラス製基板8を取り付け、坩堝5内に粒状MgOを入れた後、蒸着室1内を $10^{-5}$ ~ $10^{-6}$ Torrまで真空排気する。そして、基板加熱用ヒータ11に通電して基板8を加熱し、所定温度に維持させる。次いで、圧力勾配型プラズマガン3の放電ガス供給口9からArガスを蒸着室1内に供給し、その内部圧力を $10^{-3}$ ~ $10^{-4}$ Torrに調整する。必要に応じて、反応性ガス供給口9から反応性ガスとして $O_2$ ガスを供給する。直流電源4により圧力勾配型プラズマガン3と坩堝5との間に電圧を印加し、放電電流が約100~150Aになるように調節した後、反応性ガス供給口9又は放電ガス供給口10から水素ガスを導入する。この状態でプラズマ流7を坩堝5部分に収束させて蒸着材6を加熱、蒸発させ、基板8上に酸化マグネシウム膜を形成する。

【0011】この成膜過程では、蒸発源から蒸発した蒸着材の分子は、その一部がプラズマ流に曝され、プラズマ中の励起された原子や分子あるいは遊離原子等と衝突してエネルギーを得て解離し、励起状態又は電離状態となる。他方、蒸発室に供給された水素ガスもプラズマ流に曝され、その一部が励起状態又は電離状態の水素となり、生成した励起活性水素が酸化マグネシウムから解離した酸素原子と再結合して $H_2O$ となり、これがプラズマの影響を受けて再び水素原子と酸素原子とに解離し、酸素原子はマグネシウム原子と再結合する。蒸発源から出た蒸着材の分子はこれらの反応を繰り返しながら高速で基板に衝突し、その表面に酸化マグネシウムが生成される。基板の表面に生成した酸化マグネシウムを核にマイグレーションしながらMgO膜が生成されると推測される。このように水素の存在下での酸化マグネシウム膜の生成は、各生成段階でのエネルギーが異なるため、結晶性も異なってくるものと推測される。

【0012】また、本発明方法は、図1に示す構造の成膜装置を用いる場合にのみ限定されるものではなく、プラズマの存在下で蒸着できるものであれば任意の装置を使用でき、例えば、図2又は図3に示す成膜装置を使用しても良い。図2は複数の基板8上に連続的に成膜する水平通過式成膜装置20を示し、この装置は、蒸着室21内の上部には複数のヒータ11が配設されると共に、基板8の進行方向の上流側(図では右側)にはヒータ11を備えたロードロックチャンバー22が、また、その下流側にはアンロードロックチャンバー23がそれぞれ接続されている。ロードロックチャンバー22とアンロードロックチャンバー23はそれぞれ仕切りバルブ24、25により蒸着室21から区画され、ロードロックチャンバー22の基板装入口28及びアンロードロックチャンバー23の基板抽出口29にはそれぞれ仕切りバルブ26、27が設けられている。他の構成部分は図1の装置と同じであるので、同一構成部分については同符

号を付して説明を省略する。

【0013】この連続成膜装置20では、ロードロックチャンバー22の基板装入口28から図示しない基板ホルダーに取り付けられた基板8がロードロックチャンバー22に装入され、ここでヒータ11により予熱される。基板装入口28を閉じてロードロックチャンバー22内を排気口13を介して真空排気した後、仕切りバルブ24が開かれ、基板8が蒸着室1内に搬送される。仕切りバルブ24を閉じた後、図1の装置の場合と同様に、MgO膜の成膜が行われる。また、仕切りバルブ24を閉じた後、新たな基板がロードロックチャンバー22に装入され、ヒータ11により予熱が行われると共に、排気口13を介して真空排気が行われる。成膜終了後、仕切りバルブ25が開かれ、成膜された基板8がアンロードロックチャンバー23内に搬送される。仕切りバルブ25で蒸着室1をアンロードロックチャンバー23から遮断した後、基板抽出口29を開いて成膜された基板8が取り出される。その後、アンロードロックチャンバー23は排気口14を介して再び真空排気される。また、成膜された基板8がアンロードロックチャンバー23内に搬送されるのと同時に又はその後、次位の基板が蒸着室21に搬送され、MgO膜の成膜が行われる。なお、基板8の幅が広い場合、プラズマビーム7を基板の幅方向にシート状に変形させれば、幅方向に均一な膜を形成することができる。

【0014】図3は垂直通過式の連続式成膜装置40を示し、同時に二枚の基板8に成膜できるように蒸着室41の両側に坩堝5及び圧力勾配型プラズマガン3をそれぞれ配設し、両者間に直流電源を接続するようにしてある。蒸着室41の中央部の上下には対向する一对の連通部42、43が突設しており、それらの上端又は下端にはロードロックチャンバー46又はアンロードロックチャンバー47が接続され、それぞれ仕切りバルブ44、45により区画されている。ロードロックチャンバー46の上端の基板装入口48には仕切りバルブ49が配設され、アンロードロックチャンバー47の下端の基板抽出口には仕切りバルブ51が設けられている。他の構成は図2の装置と同じであるので、同一構成部分については同一符号を付して説明を省略する。

【0015】前記装置を使用する場合、図示しない二つの基板ホルダーにそれぞれ取り付けられた2枚の基板8は、基板装入口48の仕切りバルブ49を閉じた後、真空排気されたロードロックチャンバー46で予熱された後、仕切りバルブ44を開いて蒸着室41内に搬送され、そこで、図1の装置の場合と同じ成膜方法により、MgO膜が形成される。成膜終了後、基板8はアンロードロックチャンバー47に搬送され、その後、基板抽出口50を介して取り出される。この場合の仕切りバルブの開閉操作、基板の搬送操作、並びにロードロックチャンバー46及びアンロードロックチャンバー47の真空

排気処理は図2の装置と同じであるので、説明を省略する。

#### 【0016】

【実施例1】図1の装置を用い、基板ホルダー2にガラス基板を取り付け、蒸着材として粒状MgOを坩堝5内に入れた後、蒸着室1内を $10^{-6}$ Torrまで真空排気する。それと同時に、ガラス基板を300℃に加熱する。次に、蒸着室1内にArガスを導入して $10^{-3}\sim 10^{-4}$ torrに調整した後、反応性ガスとしてO<sub>2</sub>ガスを流量5sccmで供給し、圧力勾配型プラズマガン3と坩堝5間に直流電圧を印加してプラズマ放電電流を約110Aになるように調節した後、反応性ガス供給口からH<sub>2</sub>ガスを0、1sccm、3sccm、5sccm、10sccmに変えてそれぞれ導入し、プラズマ流を坩堝5部分に収束させて蒸着材(MgO)を加熱、蒸発させ、下記条件下で基板上にMgO膜を形成した。

【0017】放電圧力：  $5 \times 10^{-4}$ Torr

基板温度： 300℃

Ar流量： 20sccm

O<sub>2</sub>流量： 5sccm

成膜速度： 1000Å/min

平均膜厚： 約6000Å

#### 【0018】

【実施例2】励起活性水素発生用原料ガスとして水素ガスの代わりに水蒸気(H<sub>2</sub>O)を用い、これを蒸着室内分圧として $1 \times 10^{-5}$ Torrになるように供給した以外は、実施例1と同条件下で成膜した。

#### 【0019】

【実施例3】O<sub>2</sub>ガスの流量を0とした以外は実施例2と同条件下で成膜した。

【0020】得られた各MgO膜について、X線回折分析及び走査型電子顕微鏡(SEM)による観察を行った。得られた結果を図4～図10に示す。図4及び図5はH<sub>2</sub>ガスの流量を5sccmとした場合のMgO膜についてのX線回折パターン及びマクロ組織を示し、H<sub>2</sub>ガスの流量を1sccm、3sccm、10sccmとした場合のMgO膜についてのX線回折パターンを図6、図7及び図8にそれぞれ示す。また、H<sub>2</sub>ガスの流量を0とした場合のMgO膜についてのX線回折パターン及びマクロ組織を図9及び図10にそれぞれ示す。更に、励起活性水素発生用原料ガスとしてH<sub>2</sub>Oを用いた実施例2及び実施例3で得たMgO膜についての結果を図11及び図12に示す。

【0021】図4及び図5に示す結果から明らかなように、本発明方法では、H<sub>2</sub>ガスの流量が5sccmの場合、(220)面に単一配向し、しかも、結晶粒径も小さく結晶性に優れた緻密なMgO膜が得られているのに対し、H<sub>2</sub>ガスの流量が0の場合、即ち、従来法では、図9及び図10に示されるように、配向面が(200)と(220)にピークを有する膜が得られ、結晶粒径も大きくな

っていることが判る。

【0022】また、図6、図7及び図8に示す結果から、H<sub>2</sub>ガスの流量が1sccmの場合には(111)面に、H<sub>2</sub>ガスの流量が3sccmの場合には(220)面に、H<sub>2</sub>ガスの流量が10sccmの場合には(200)面にそれぞれ単一配向しており、いずれの場合にも強度が強く結晶性に優れたMgO膜が得られることが判る。

【0023】更に、図11及び図12に示す結果から、励起活性水素発生用原料ガスとしてH<sub>2</sub>Oを用いた場合でも、O<sub>2</sub>ガスの供給を無とした場合、(220)面に単一配向し結晶性に優れたMgO膜が得られることが判る。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施に使用する成膜装置の一例を示す説明図

【図2】 本発明の実施に使用する成膜装置の他の例を示す説明図

【図3】 本発明の実施に使用する成膜装置の更に他の例を示す説明図

【図4】 本発明の一実施例に係るMgO膜のX線回折パターンを示す図

【図5】 本発明一実施例に係るMgO膜のマクロ組織を示す顕微鏡写真

【図6】 他の実施例に係るMgO膜のX線回折パターンを示す図

【図7】 他の実施例に係るMgO膜のX線回折パターンを示す図

【図8】 更に他の実施例に係るMgO膜のX線回折パターンを示す図

【図9】 従来法に係るMgO膜のX線回折パターンを示す図

【図10】 従来法に係るMgO膜のマクロ組織を示す顕微鏡写真

【図11】 本発明の他の実施例に係るMgO膜のX線回折パターンを示す図

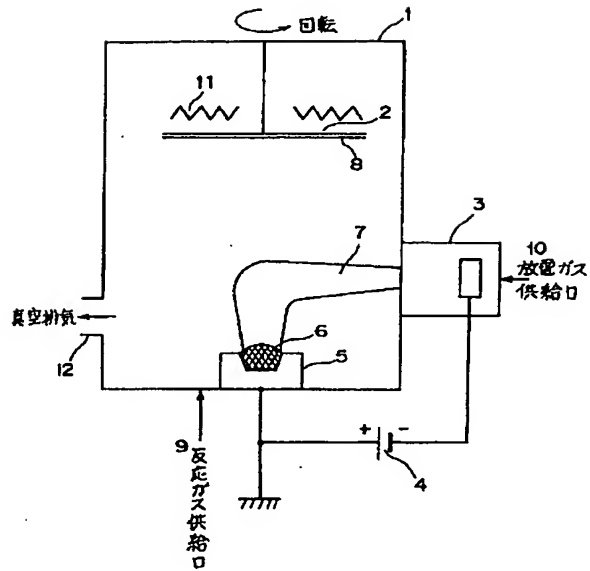
【図12】 本発明の更に他の実施例に係るMgO膜のX線回折パターンを示す図

#### 【符号の説明】

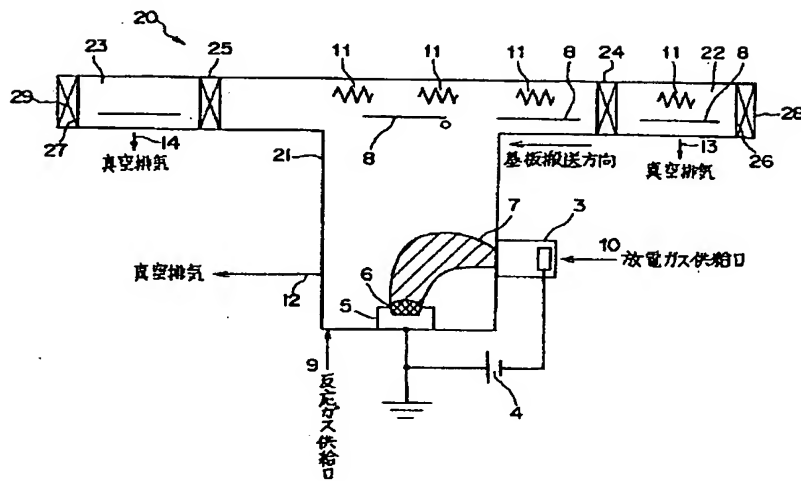
- 1、21、41： 蒸着室
- 2： 基板ホルダー
- 3： 圧力勾配型プラズマガン
- 4： 直流電源
- 5： 坩堝
- 6： 蒸着材
- 7： プラズマ流
- 8： 基板
- 9： 反応性ガス供給口
- 10： 放電ガス供給口
- 11： 基板加熱用ヒータ
- 22： ロードロックチャンバー

23: アンロードロックチャンバー

【図1】

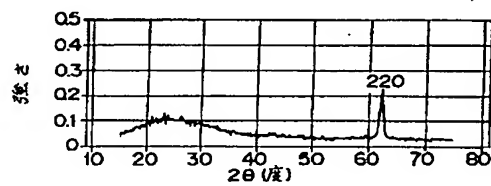
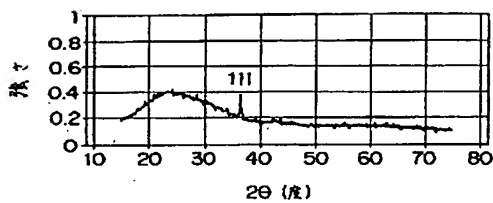


【図2】

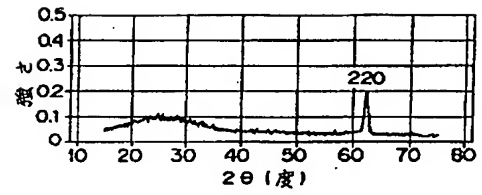


【図6】

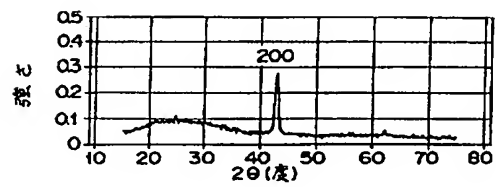
【図7】



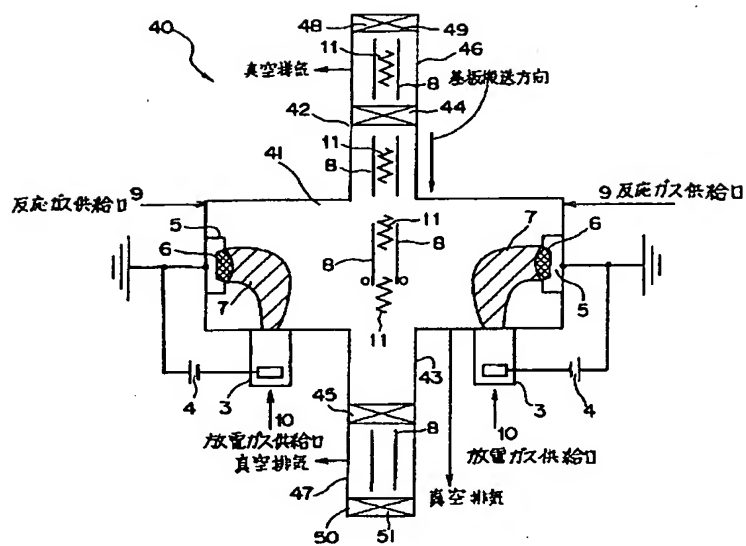
【図4】



【図8】



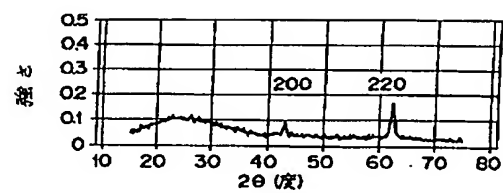
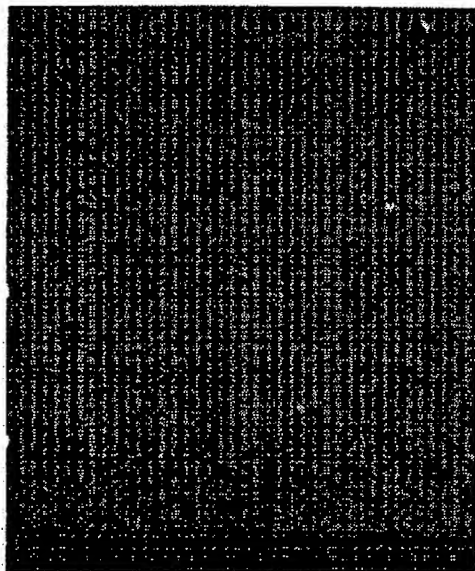
【図3】



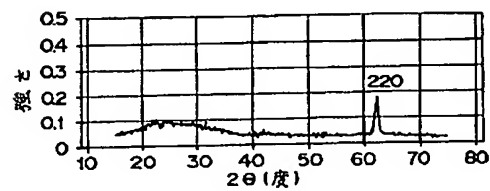
【図5】

【図9】

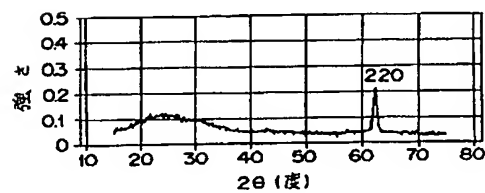
図面代用写真



【図11】



【図12】





【図10】

図面代用写真

